
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

dérivés du Triphényl- & du Diphényl-
naphtylméthane

PAR

JEAN ROSANOW

de Saratow (Russie)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

dérivés du Triphényl- & du Diphényl-
naphtylméthane

THESE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG EN SUISSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN ROSANOW

de Saratow (Russie)



FRIBOURG

IMPRIMERIE DE L'ŒUVRE DE SAINT-PAUL

1907



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

Madame Olga Rosanow



Le présent travail fut entrepris à l'Institut de Chimie
N° II de la Faculté des sciences de l'Université de Fribourg.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici mes plus chaleureux
remerciements à Monsieur le Professeur M. de Thierry,
directeur de cet Institut, ainsi qu'à Monsieur le Professeur
T. d'Estreicher, son successeur.

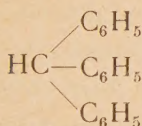
Je voudrais aussi témoigner ma plus vive reconnaissance
à Monsieur le Dr Edmond Schmitz, ancien assistant, sur
l'instigation duquel j'ai entrepris ce travail.

JEAN ROSANOW.

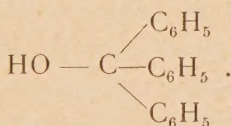
INTRODUCTION

Le triphénylméthane est le carbure fondamental d'une série de matières colorantes aux nuances extrêmement vives et brillantes.

Lui-même est incolore ainsi que le carbinol correspondant :



Triphénylméthane.



Triphénylcarbinol.

Si dans la molécule du carbinol, on introduit un groupe amidé, en position para par rapport au carbone méthanique, on obtient encore un produit incolore, mais dont les sels, tel que, par exemple, le chlorhydrate, sont colorés ¹.

Cependant, quoique colorés, ces sels ne sont pas des matières colorantes, ne possédant pas d'affinité pour la fibre. Pour passer de ces composés aux véritables matières colorantes, il faut introduire dans les

¹ Voir Baeyer et Löhr, Ber. d. D. chem. Ges. **23**, 1625 (1890); Baeyer et Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2794 (1903) et **37**, 597 (1904).

autres noyaux un ou deux groupements amidés, alkylamidés ou hydroxylés, c'est-à-dire des groupes auxochromes.

Pour expliquer ce passage brut d'un corps absolument incolore à un autre d'une coloration intense, on a admis que, lors de la formation du sel coloré, il a dû se produire une modification profonde dans les liaisons ou les arrangements intimes de la molécule. Nous en parlerons plus tard.

L'histoire des recherches sur la constitution des colorants basiques du triphénylméthane remonte, pour ainsi dire, à l'époque de la découverte des colorants synthétiques.

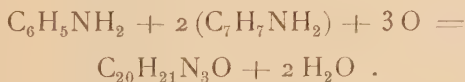
C'est en 1834 que Runge remarqua, pour la première fois, que les huiles d'aniline donnaient, par des traitements spéciaux, des colorations bien définies. En 1856 fut découverte la première matière colorante commerciale dérivant de l'aniline, une solution alcoolique du produit d'oxydation, obtenu en traitant le sulfate d'aniline par le bichromate de potassium. W. H. Perkin, l'auteur de ce produit, le désigna sous le nom de « Mauvéïne ». Celui-ci n'appartient pas à la série du triphénylméthane. Mais, dans la même année, Natanson signala la formation du rouge d'aniline, reconnu plus tard comme l'anhydride du triamido-diphényltotylcarbinol.

L'application pratique de cette observation revient presque exclusivement à des chimistes français qui surent donner à cette industrie naissante une impulsion remarquable. C'est alors qu'apparurent coup sur coup : la fuchsine de Verguin, le violet impérial et

le bleu de Lyon de Girard et de Laire, le violet de Paris de Lauth, le vert méthyle de Lauth et Baubigny, etc., etc.

Dès 1862, Hofmann avait déterminé la composition de la fuchsine industrielle par oxydation de l'aniline commerciale et avait trouvé qu'elle constitue le chlorhydrate d'une base $C_{20} H_{19} N_3$ qu'il appela Rosaniline.

La formation d'un composé en C_{20} , en partant de l'aniline, qui ne renferme que C_6 , s'expliquait difficilement. Au contraire, lorsqu'on eut remarqué que l'aniline pure, aussi bien celle préparée industriellement par Nicholson à Manchester que celle que l'on avait réussi à extraire de l'indigo, était absolument incapable de fournir du rouge, mais qu'elle en fournissait quand on la mélangeait de p-toluidine, Hofmann crut pouvoir interpréter la réaction par l'équation suivante :



Cette équation devint insuffisante, lorsque M. Coupier, industriel de Creil, annonça de fait la formation d'un rouge de toluène par oxydation de Toluidine absolument exempte d'aniline. Cette toluidine était préparée au moyen de toluène pur par un procédé identique à celui qui permettait d'obtenir l'aniline en partant du benzène pur.

Cette découverte parut tellement intéressante que M. Rosenstiehl répéta l'expérience et, tout en confir-

mant la découverte de Coupier, en donna également, dans un remarquable mémoire, l'explication rationnelle. Rosenstiehl démontra que la toluidine commerciale est un mélange de p-toluidine déjà connue, et d'un isomère liquide, la pseudo-toluidine ou l'ortho-toluidine ¹. Le rouge de Coupier provenait donc de l'oxydation simultanée de l'ortho et de la para-toluidine, tandis que le rouge de Hofmann provenait de l'oxydation d'un mélange d'aniline et de para-toluidine.

C'est grâce aux travaux d'Emile et Otto Fischer ² que cette question de la constitution de la fuchsine et de la parafuchsine a été expliquée et éclaircie. Après avoir montré, par la méthode de dégradation, que le carbure fondamental de la parafuchsine est le triphénylméthane, MM. Fischer rendirent leur démonstration complète en remontant de l'hydrocarbure à la matière colorante. Ils démontrèrent, en outre, que la base de la rosaniline se trouve être un hydrocarbure $C_{20}H_{18}$ dont la synthèse a établi la constitution; c'est un diphénytolylméthane.

La fuchsine commerciale est, par suite, l'homologue supérieur de la parafuchsine.

Cette notion des fuchsines homologues a été développée par les belles recherches de MM. Rosenstiehl et Gerber ³ et de M. Noelting.

¹ An. chim. phys. 1872. 189.

² Liebigs Ann. **194**, 242.

³ An. chim. phys. (5) VIII, p. 176.

En 1877, O. Fischer ¹ et, en 1878, Döbner ² découvraient le vert malachite et la série des synthèses fondamentales dans le groupe des colorants basiques du triphénylméthane se trouvait close.

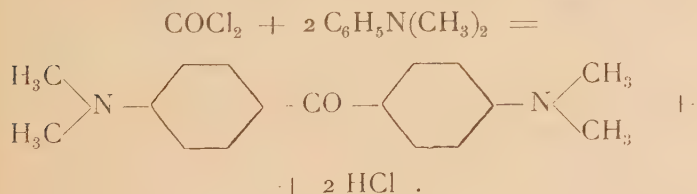
Depuis cette époque, on a appris à connaître un grand nombre de méthodes pour la préparation des dérivés amidés du triphénylméthane et du triphénylcarbinol. Beaucoup d'entre elles ont passé avec plus ou moins de succès dans la technique.

Parmi les nombreux procédés servant à préparer les colorants dérivés du triphénylméthane, voici deux des principaux :

1° On condense les aldéhydes aromatiques avec les amines et l'on oxyde le leucodérivé ainsi obtenu ;

2° On condense les hydrols alkylamidés avec les amines et l'on oxyde comme précédemment la leucobase ³.

En 1876, Michler ⁴ obtint, par condensation du phosgène avec la Diméthylaniline le 4, 4,' Tétraméthylthydiamidobenzophénone (ou « cétone de Michler ».)



¹ Ber. **11**, 950 (1878).

² Ber. **11**, 1236 (1878) ; Actiengesellschaft für Anilinfabr. D. R. P. N° 4322.

³ A. Kern. Brevet allemand N° 27032 (1883), de la Bad. Anilin- und Sodafabrik. Ber **17**, 244.

⁴ Ber. **9**, 716, 1912 (1876).

Ce Tétraméthylldiamidobenzophénone a servi à un grand nombre de condensations, soit que l'on ait condensé la cétone directement avec les amines, soit que l'on se soit servi du produit de réduction de la cétone, le 4, 4', tétraméthylldiamidobenzhydrol. Dans le premier cas, on obtenait directement les colorants, tandis que le second menait aux leucobases correspondantes.

Parmi les nombreux travaux qui ont été exécutés dans la série du triphénylméthane, en prenant comme point de départ soit la cétone, soit plutôt l'hydrol de Michler, il faut signaler tout particulièrement ceux effectués par E. Noelting et ses élèves.

Un résumé de ces travaux, qui, comme le nôtre, ont trait aux dérivés méthylés et amidés du triphénylméthane, a été fait par P. Gerlinger ¹.

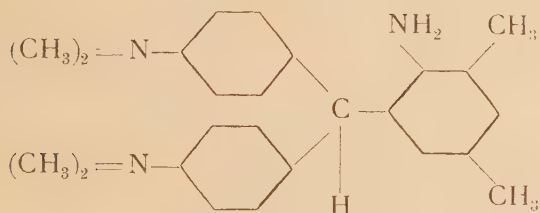
Pour l'explication du sujet de notre travail, qu'il nous soit permis de donner ici un court aperçu d'un petit nombre de leucobases obtenues par Noelting et ses élèves.

Par condensation de l'hydrol de Michler avec la p-toluidine en milieu *acide chlorhydrique* dilué, Noelting obtint le produit de la formule suivante :

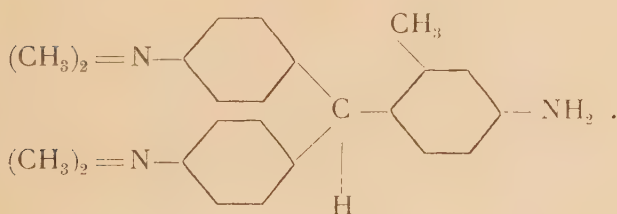


¹ Thèse inaugurale, 1904, *Zürich* (imprimée à Bâle).

avec la métaxylydine (as) dans les mêmes conditions :

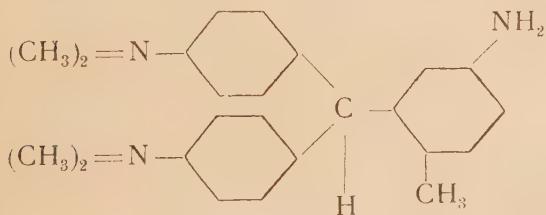


et également avec la m.-toluidine

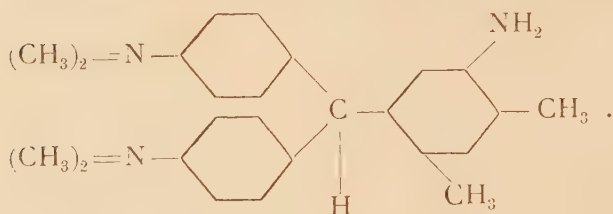


Voir Riegler, Thèse inaugurale, Bâle, 1892, p. 44 et Gerlinger, loc. c. p. 66.

Par contre, avec la p-toluidine en milieu *acide sulfurique concentré* :



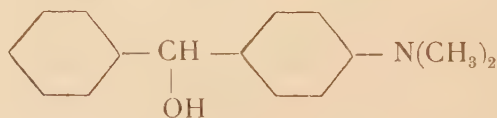
avec la métaxylidine (as) à l'aide de l'acide sulfurique :



Comme on le voit d'après les formules données, les condensations se font différemment suivant que l'on fait la réaction se passer en milieu acide chlorhydrique ou en milieu acide sulfurique¹. Dans le premier cas, la condensation s'effectue en position ortho, dans le second, en position meta par rapport au groupe azoté si la position para est déjà occupée.

Dans toutes ces condensations, le produit de départ a été l'hydrol de Michler qui est obtenu facilement par réduction de la cétone correspondante d'après les indications précises de Paul Gerlinger².

Les condensations précédemment citées ayant été pour la plupart refaites au Laboratoire de Chimie II, il nous a paru intéressant de reprendre ces travaux en prenant comme point de départ l'hydrol de la formule suivante :



¹ Noetting et Polonowsky, Ber. **24**, 3126; Noetting et Skawinski, *ibidem*, p. 3136.

² Thèse. Zürich 1904, p. 27.

le p-Diméthylamidobenzhydrol dont la préparation est assez facile, si l'on s'en rapporte aux indications données dans la partie expérimentale (page 19).

Nous avons donc caractérisé les produits de condensation du p-Diméthylamidobenzhydrol avec les amines suivantes :

o-Diméthyltoluidine à l'aide d'acide chlorhydrique.

o-Diméthyltoluidine à l'aide d'acide sulfurique.

p-Toluidine à l'aide d'acide sulfurique.

p-Diméthyltoluidine à l'aide d'acide chlorhydrique.

m-Toluidine à l'aide d'acide chlorhydrique et sulfurique.

134-Xylidine à l'aide d'acide chlorhydrique.

134-Xylidine à l'aide d'acide sulfurique.

145-Xylidine à l'aide d'acide chlorhydrique.

Nous avons, en outre, condensé la cétone, c'est-à-dire le p-Diméthylamidobenzophénone avec l' α -phénylnaphtylamine dans le but d'obtenir un nouveau colorant appartenant à la série du Diphénylnaphtylméthane. Par réduction, nous avons obtenu la leucobase correspondante.

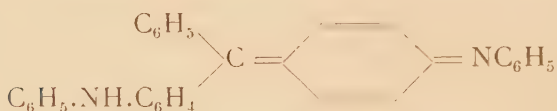
On admet généralement aujourd'hui pour les colorants du Triphénylméthane la constitution quinonique proposée par MM. E. et O. Fischer et M. Nietzki. Le raisonnement de ces savants reposait uniquement sur l'existence de bases anhydres qui étaient, jusque dans ces dernières années, purement hypothétiques. Les travaux de Bistrzycki et Herbst¹, dans le cas des phénols et de Bæyer et Villiger, dans celui des

¹ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2335 (1903).

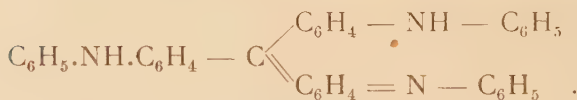
fuchsines viennent de combler cette lacune par la découverte du Diphénylchinométhane (p-Fuchsone) d'une part



et par celle des substances mères des matières colorantes du groupe des fuchsines d'autre part, savoir : la p-phénylamidofuchsonéphénylimine (base du Viridine ¹⁾)



et la Diphénylamidofuchsonéphénylimine ²



L'existence de ces produits est nécessaire avec la conception de E. et O. Fischer et de Nietzki ; elle serait, au contraire, inexplicable, si l'on voulait appliquer aux colorants du triphénylméthane la formule de Rosenstiehl qui, comme on le sait, représente le radical acide comme directement lié au carbone fondamental ³.

¹ Bæyer et Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 2886 (1904).

² Bæyer et Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 2870 (1904).

³ Bæyer et Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 2855 (1904).

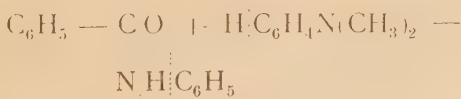
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matières premières.

p-Diméthylamidobenzophénone,



Le diméthylamidobenzophénone fut préparé d'après les indications contenues dans le brevet allemand N° 41751 des « Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a/Main ». La réaction s'effectue d'après les équations suivantes :



On chauffe avec précaution au bain-marie un mélange de 120 gr. de benzanilide, 240 gr. de diméthylaniline et 120 gr. d'oxychlorure de phosphore, de manière à ce que la température ne s'élève pas trop rapidement. Le thermomètre ne doit pas marquer plus de 120°. Dès que la chaleur de réaction a diminué, on chauffe d'une à deux heures au bain-marie bouillant. La masse prend une coloration brunâtre et a une consistance sirupeuse. Cette masse est traitée à 50° par un mélange de 40 gr. d'acide chlorhydrique concentré et de 800 cem. d'eau.

Après refroidissement, on y ajoute encore environ 2 litres d'eau.

De cette façon, on obtient un précipité cristallin de coloration jaune verdâtre que l'on filtre. Il arrive, parfois, que la quantité d'eau ajoutée primitivement ne suffit pas à obtenir la précipitation totale du produit. Le filtrat est alors additionné d'eau et laissé reposer une nuit. Pour plus de sûreté, on neutralise les différents filtrats par de la soude caustique et on les soumet à une distillation à la vapeur d'eau, afin de chasser l'excès de diméthylaniline. On acidule ensuite le résidu au moyen de l'acide chlorhydrique et, de cette façon, on recueille parfois encore une nouvelle quantité de la cétone cherchée.

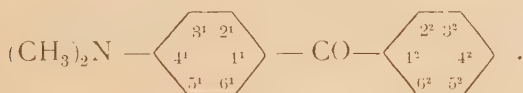
Le p-diméthylamidobenzophénone est purifié par la cristallisation dans l'alcool éthylique auquel on ajoute un peu de noir animal. Les cristaux obtenus sont filtrés, lavés et séchés. Nous avons, de cette façon, obtenu 115 gr. de cétone de point de fusion 91°. Ce produit avait déjà été obtenu par J. Haller et

Guyot¹, par distillation sèche du sel de Barium de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque. Ces auteurs donnent comme point de fusion 92°.

On peut aussi obtenir cette cétone d'après les indications d'Oscar Döbner², en chauffant la base du vert malachite avec de l'acide chlorhydrique concentré à 250° durant quelques heures. Döbner³ l'obtient également en méthylant à 100° en présence d'alcool méthylique au moyen d'iodure de méthyl, le p-aminobenzophénone.

Le p-diméthylamidobenzophenone cristallise en paillettes blanches insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool et l'éther.

La nomenclature usitée dans le cours de ce travail se rapporte aux chiffres indiqués



p-Diméthylamidobenzhydrol,



Nous avons préparé le p-diméthylamidobenzhydrol de deux manières différentes : a) Par réduction de

¹ Bulletin de la Soc. chimique 1898, 1. III^e série, **19**, 830.
C. R. t. 126, page 1248.

² Berichte **13**, 2225; Annal. der Chemie, 1883, **217**, p. 257.

³ Annal., **210**, p. 269.

la cétone correspondante au moyen de l'amalgame de sodium ; *b*) par la méthode de Grignard, en partant du p-diméthylamidobenzaldéhyde.

a) Réduction du p-diméthylamidobenzophénone.

On dissout aussi bien que possible 100 gr. de cétone dans 800 ccm³ d'alcool, on ajoute à la solution 900 gr. d'amalgame de sodium à 3 % et on chauffe environ 4 à 5 heures au bain-marie. On filtre et après avoir distillé une partie de l'alcool, on précipite le benzhydrol formé par l'eau. Cristallisé dans l'alcool, on obtient un produit de point de fusion 72-73°.

b) Méthode de Grignard.

Nous avons travaillé d'après les indications données par Franz Sachs et Paul Heinert¹.

0,9 gr. de magnésium sont mis en réaction suivant la méthode ordinaire avec 6 gr. de bromure de benzène. Dans cette solution, on laisse couler goutte à goutte, en ayant soin de bien refroidir le ballon, une solution étherée de 4 gr. de diméthylamidobenzaldéhyde.

Il se forme immédiatement un précipité blanc jaunâtre que l'on filtre et sèche rapidement à la trompe. Ce produit est alors traité au moyen d'un mélange de glace et d'acide sulfurique dilué ; la solution est neutralisée à froid au moyen d'ammoniaque, ce qui fait précipiter complètement le benzhydrol. Cristallisé dans l'alcool, il montre un point de fusion de 70°.

¹ Berichte, **37**, 1742.

K. Albrecht¹ a également obtenu le p. diméthylamidobenzhydrol en condensant l'aldéhyde benzoïque avec la diméthylaniline en présence d'acide chlorhydrique concentré à la température du bain-marie.

α -Phénylnaphtylamine.

L' α -Phénylnaphtylamine peut être préparée de deux manières différentes, soit en chauffant l' α -Naphtylamine avec le chlorhydrate d'aniline à 240° d'après la méthode de Girard et Votg², soit en chauffant en tube scellé à 280°, pendant 9 heures, 1 molécule d' α -naphtole, 2 molécules d'aniline et 1 molécule de chlorure de calcium d'après Friedländer³. C'est cette dernière méthode que nous avons employée. On obtient ainsi des paillettes blanches de point de fusion 61-62° par cristallisation dans l'alcool.

Les produits de départ employés dans le cours de cet ouvrage ont été tirés de la Fabrique de produits chimiques de C. A. F. Kahlbaum, à Berlin.

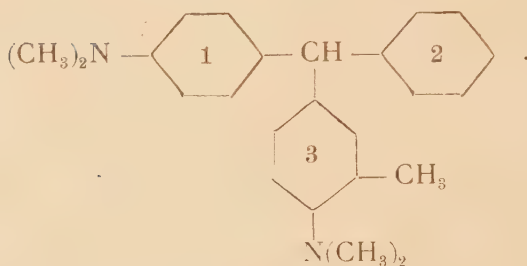
¹ Berichte **37**, 3293.

² Bl. **18**, 68 Comp. Streiff, Ann. der Chem. **209**, 152.

³ Ber. **16**, 2077.

**Condensation de l'hydrol avec l'o-Diméthyl-toluidine
au moyen de l'acide chlorhydrique :**

**4¹ 4³ Tétraméthyldiamido-3³-méthyl-
triphényl-méthane,**



A 4 gr. d'hydrol finement pulvérisé, on ajoute 6 gr. d'acide chlorhydrique de densité 1,18 et 16 cm³ d'eau. La solution ainsi obtenue est additionnée de 4 gr. d'o-diméthyl-toluidine. Le tout est chauffé au bain-marie environ 12 à 15 heures. La masse de consistance sirupeuse dissoute dans environ 200 cm. d'eau est additionnée d'un excès de soude caustique. Une distillation à la vapeur d'eau éliminera la plus grande partie de l'o-toluidine qui n'est pas entré en réaction. Le produit solide, vert, qui par ce traitement se dépose au fond du ballon retient toujours opiniâtrement de petites quantités d'o-toluidine. Pour obtenir un produit qui en soit complètement débarrassé, on arrête de temps en temps (2 à 3 fois) la distillation. A chaque interruption on retire le pro-

duit vert du ballon, on le pulvérise et la poudre ainsi obtenue est soumise une nouvelle fois à la distillation par la vapeur d'eau après addition d'un peu de soude caustique. On termine ces opérations en pulvérisant une dernière fois le produit et en le lavant soigneusement à l'eau. Pour finir de le purifier on le dissout dans l'acide chlorhydrique; la solution étendue d'eau est traitée par de l'ammoniaque qui précipite la leucobase. Le précipité blanc ainsi obtenu s'altère rapidement à l'air et prend alors une coloration verdâtre. On répète cette opération plusieurs fois en ajoutant à la solution d'acide chlorhydrique un peu de zinc en poudre. On extrait enfin le précipité par l'alcool bouillant pour enlever les dernières impuretés. On obtient ainsi un produit blanc qui, cristallisé dans l'éther, présente de petits feuillettes blancs de point de fusion 96°.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1540 gr. de substance donnent
0,4723 gr. de CO_2 et
0,1130 gr. de H_2O .

Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$:	Trouvé :
83,72 % de C	83,65 %
8,13 % de H	8,15 %

Dosage de l'azote.

0,1551 gr. de substance donnent
12 cm^3 d'azote
à 18°/ et 709 mm. de pression.

Calculé pour $C_{24}H_{28}N_2$:

8,13 % N

Trouvé :

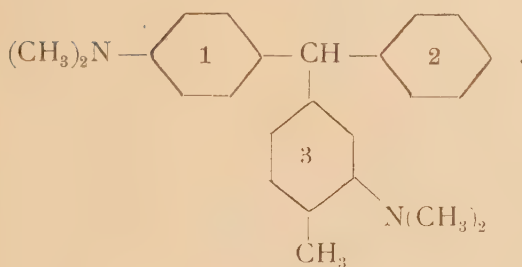
8,32 %.

Il est hors de doute que le produit possède la formule de constitution indiquée plus haut, c'est-à-dire que le reste de l'hydrol est entré dans la position para vis-à-vis du radical $N(CH_3)_2$ comme cela arrive toujours en employant l'acide chlorhydrique dilué comme agent de condensation (p. 12) si la position para est libre ¹.

¹ Voir O. et G. Fischer, Ber. **24**, 728; comparer Noetting, Ber. **24**, 3126 (1891) et Baeyer et Villiger, Ber. **37**, 3198 (1904).

Condensation de l'hydrol avec l'o-Diméthyltoluidine au moyen de l'acide sulfurique.

4¹³-Tétraméthyldiamido-4³- méthyltriphénylméthane,



On dissout en refroidissant constamment 3 gr. d'hydrol dans 27 gr. d'acide sulfurique concentré. A cette solution on ajoute 1,5 gr. d'o-diméthyltoluidine et on chauffe le tout environ 6 à 8 heures au bain-marie à une température de 50 à 60°. On verse la masse, presque solide, ainsi obtenue, dans environ 500 cm. d'eau. On neutralise au moyen de la soude caustique et l'on chasse l'excès d'o-toluidine par la vapeur d'eau. Après refroidissement, on a une masse cristalline jaune qui est purifiée par dissolution dans l'acide chlorhydrique; à cette solution, on ajoute un peu de zinc en poudre, on filtre et on précipite la leucobase par l'ammoniaque. Le produit

ainsi obtenu, cristallisé dans l'acool méthylique, se présente également sous forme de petits feuillets blancs. Il a le point de fusion 142° .

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1223 gr. de substance donnent :
0,3742 gr. CO_2 et
0,0914 gr. H_2O .

Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$:	Trouvé :
83,72 % C	83,45 % C
8,13 % H	8,27 % H

Dosage de l'azote.

0,1546 gr. de substance donnent
11 cm^3 d'azote à 12° et
710 mm. de pression.

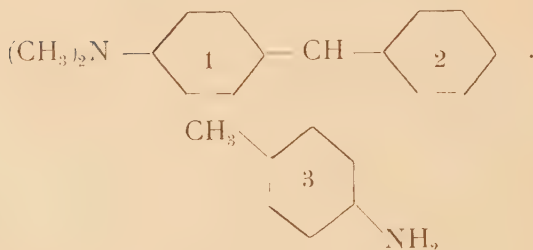
Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$:	Trouvé :
8,13 % N	7,88 % N.

Il est très remarquable que, dans ce cas aussi, en employant une quantité d'acide sulfurique concentré relativement grande comme agent condensateur, il se soit formé un produit *autre* que celui obtenu des mêmes composants à l'aide d'acide chlorhydrique dilué. On aurait pu s'attendre à voir le reste de l'hydrol rechercher la position para par rapport au groupement Diméthylamino, lorsque celle-ci se trouve libre. Ceci n'est donc *pas* le cas. On ne peut

pas encore préciser d'une façon absolue en quelle position ce reste se soude, mais il est à supposer que c'est en position méta (comparer formule en tête de ce chapitre). Ce serait donc la même que celle occupée dans la condensation à l'aide d'acide sulfurique concentré lorsque la position para se trouve déjà prise (comme par exemple avec la p-toluidine).

Condensation de l'hydrol avec la p-toluidine à l'aide d'acide sulfurique.

**4¹-Diméthylamido-3³-amido-6³-
méthyltriphénylméthane,**



On dissout à froid 5 gr. d'hydrol dans 54 gr. d'acide sulfurique concentré et en remuant constamment on ajoute à cette solution 2,5 gr. de p-toluidine. Le mélange est chauffé au bain-marie à une température voisine de 60° de 6 à 8 heures, puis laissé reposer une nuit. On verse le tout dans environ un litre d'eau et on neutralise par la soude caustique. Le précipité se prend en masse dure et compacte. On soumet le tout à une distillation prolongée à la vapeur d'eau. La masse vert-jaunâtre restante est lavée, dissoute dans l'acide chlorhydrique à 5 %, puis précipitée par l'ammoniaque. Par oxydation à l'air, la leucobase ainsi obtenue brunit assez fortement. La cristallisation se fait le mieux dans l'alcool méthylique dans lequel ce produit est assez peu soluble et

duquel il cristallise en petites aiguilles incolores de point de fusion 89-90°.

Il est par contre très soluble dans l'acétone.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1029 gr. de substance donnent

0,3146 gr. CO₂

0,0705 gr. H₂O.

Calculé pour C₂₂H₂₄N₂ :

Trouvé :

83,54 % C

83,38 % C

7,59 % H

7,62 % H.

Dosage de l'azote.

0,1584 gr. de substance donnent

13 cm³ d'azote à 16,5°

708,75 mm. de pression.

Calculé pour C₂₂H₂₄N₂ :

Trouvé :

8,86 % N

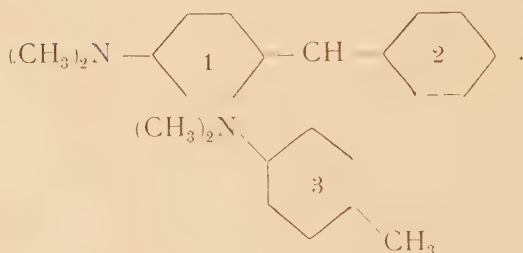
8,93 % N.

La formule de constitution qui est donnée plus haut pour ce produit est basée sur les considérations de M. Noelting¹ pour le corps analogue obtenu par condensation de l'hydrol de Michler avec la p-toluidine en présence de l'acide sulfurique concentré.

¹ Ber. **24**, 3126.

Condensation de l'hydrol avec la p-Diméthyltoluidine à l'aide d'acide chlorhydrique :

**4¹-6³-Tétraméthyl
diamido-3³-méthyltriphenylméthane,**



On dissout aussi bien que possible 5 gr. d'hydrol dans un mélange de 6,5 gr. d'acide chlorhydrique concentré et de 20 gr. d'eau, puis on ajoute à cette solution 5 gr. de p-diméthyltoluidine. Le tout est chauffé pendant 20 heures au bain-marie, puis repris par 300 cm³ d'eau et neutralisé par de la soude caustique. On obtient ainsi un produit verdâtre qui, dissout dans l'acide chlorhydrique dilué auquel on a ajouté un peu de poudre de zinc, est précipité par l'ammoniaque. Le précipité blanc obtenu est cristallisé dans l'alcool méthylique. Point de fusion des aiguilles microscopiques ainsi obtenues 135°.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1016 gr. de substance donnent
0,3110 gr. CO_2 et
0,0762 gr. H_2O .

Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$:

Trouvé :

83,72 % C

83,49 % C

8,13 % H

8,33 % H.

Dosage de l'azote

0,1436 gr. de substance donnent
10,8 cm^3 d'azote à 14° et
711 mm. de pression

Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$

Trouvé :

8,13 % N

8,27 % N.

Dans ce cas également, la formule de constitution choisie ci-dessus repose sur les constatations de Noebling (loc. c.) que l'hydrol de Michler sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué réagit de telle façon sur la p-toluidine que le reste de l'hydrol se place dans une position voisine du groupement $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Condensation de l'hydrol avec la m-toluidine au moyen d'acide chlorhydrique :

4¹-Diméthyl

4³-4¹-Diamido 6³-Méthyltriphénylméthane.

On dissout 5 gr. d'hydrol, finement pulvérisé, dans un mélange de 6,5 gr. d'acide chlorhydrique concentré et de 20 gr. d'eau et, à cette solution, on ajoute 5 gr. de m-toluidine. Le tout est chauffé au bain-marie durant 12 à 15 heures. La masse de consistance sirupeuse obtenue est dissoute dans 200 cm.³/ d'eau, puis alcalinisée par la soude caustique. Par une distillation prolongée à la vapeur d'eau, on chasse l'excès de m-toluidine non entrée en réaction. Le précipité cristallin brun ainsi obtenu est dissout dans l'acide chlorhydrique et la solution neutralisée par l'ammoniaque. Le précipité blanc obtenu est cristallisé dans l'éther. Point de fusion 123°. Ce produit cristallise en petites aiguilles incolores.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1089 gr. de substance donnent
0,3331 gr. CO₂
0,0773 gr. H₂O

Calculé pour C₂₂H₂₄N₂ :

83,54 % C

7,59 % H

Trouvé :

83,42 % C

7,88 % H

Dosage de l'azote :

0,1518 gr. de substance donnent
12,8 cm.³ d'azote à 18° et
708,6 mm. de pression

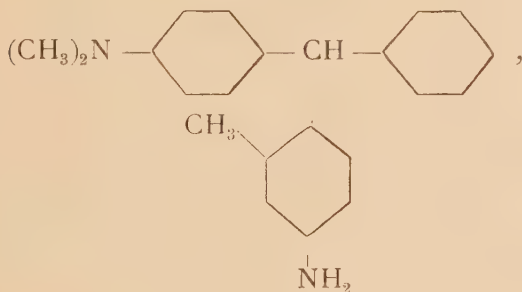
Calculé pour C₂₂H₂₄ N₂

Trouvé :

8,86 % N

9,11 % N.

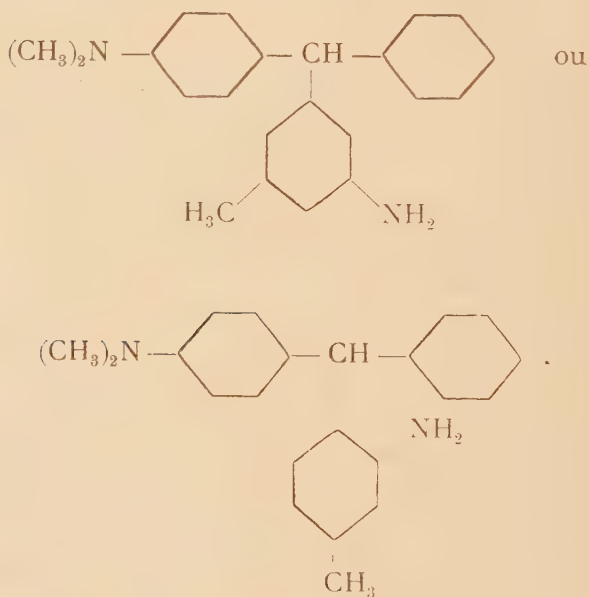
On pourrait supposer que la formule de constitution du produit ainsi obtenu fut la suivante :



par analogie avec le produit de la condensation de l'hydrol de Michler avec, par exemple, l'aniline (voir page 24).

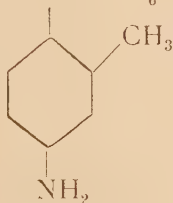
Mais cette hypothèse devient incertaine par le fait constaté par nous que le même corps du point de fusion 123° se forme aussi par la copulation de notre hydrol avec la *m*-toluidine en présence de l'acide sulfurique concentré. Cette observation nous paraît d'une certaine importance. Elle démontre que l'acide chlorhydrique dilué et l'acide sulfurique concentré

dont l'effet d'orientation dans ces condensations est ordinairement différent (pag. 15, 25 et 28) peuvent aussi exercer la même influence. Pour le moment, on ne peut pas encore préciser si, dans le cas présent, le produit possède la formule citée précédemment ou une des suivantes :



Nous avons l'intention de trancher cette question par des recherches spéciales. La condensation analogue entre l'hydrol de Michler et la m-toluidine a été déjà effectuée à l'aide de l'acide chlorhydrique par Riegler (Thèse, Bâle, 1892, p. 44) et Gerlinger (Thèse, Zürich, 1904, p. 66). Le premier a obtenu un corps

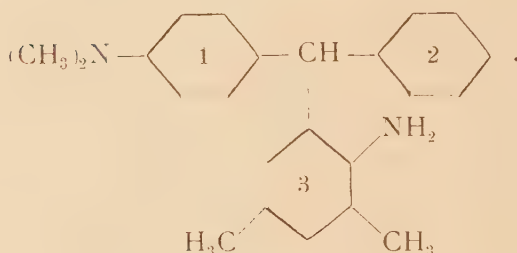
du point de fusion 153-154°, l'autre un tel du p. d. f. 224-225°. Tous les deux auteurs attribuent à leur substance la formule



mais sans donner une preuve sûre.

Condensation de l'hydrol avec la xylidine (1,3,4) au moyen de l'acide chlorhydrique :

**4¹ Diméthyl-amido-2³-amido-3³ 5³-diméthyl-
triphénylméthane,**



Comme pour les condensations précédentes, on prend 5 gr. d'hydrol que l'on dissout dans 6 à 7 gr. d'acide chlorhydrique concentré, additionné de 20 gr. d'eau et on y ajoute 5 gr. de 1,3,4 xylidine. Le tout est chauffé environ 20 heures au bain-marie.

On précipite la leucobase par la soude caustique, puis pour lui enlever l'excès de xylidine qu'elle pourrait encore contenir, on la soumet à une distillation à la vapeur d'eau. Le précipité cristallin restant dans le ballon est alors repris plusieurs fois par l'acide chlorhydrique qui le dissout. A cette solution on ajoute un peu de zinc en poudre. On filtre rapidement et on précipite la leucobase par l'ammoniaque.

Le précipité est ensuite dissout dans l'éther et la solution éthérée, lavée plusieurs fois à l'eau, est séchée sur de la potasse, puis évaporée dans le vide. La masse restante est cristallisée dans l'alcool méthylique en aiguilles brillantes. Point de fusion 126°.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1876 gr. de substance donnent
0,5761 gr. CO₂ et
0,1338 gr. H₂O.

Calculé pour C ₂₃ H ₂₆ N ₂ :	Trouvé :
83,63 % C.	83,75 % C
7,87 % H	7,92 % H.

Dosage de l'azote.

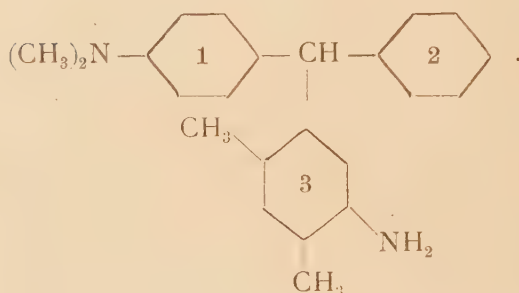
0,1520 gr. de substance donnent
12,2 cm³ d'azote à 18° et
702,00 mm. de pression

Calculé pour C ₂₃ H ₂₆ N ₂ :	Trouvé :
8,48 % N	8,59 % N.

La formule de constitution de cette leucobase adoptée par nous repose encore sur la règle de Noelting pour les amines parasubstituées (p. 12-13). Il faut faire la même remarque à l'égard de la constitution des deux corps suivants.

**Condensation de l'hydrol avec la xylidine (1.3.4)
au moyen de l'acide sulfurique :**

**4¹-Diméthylamido-3³-amido-4³, 6³-diméthyl-
triphénylméthane,**



5 gr. d'hydrol sont dissous dans 54 gr. d'acide sulfurique concentré. A cette solution bien refroidie, on ajoute de 2 à 3 gr. de 1.3.4. xylidine. On peut laisser reposer le tout à la température ordinaire, pendant 48 heures. On chauffe de 6 à 8 heures au bain-marie à une température voisine de 60°. Le tout est versé dans 400 cm³ d'eau et alcalinisé par de la soude caustique. Après traitement à la vapeur d'eau on a une masse dure brunâtre que l'on dissout dans de l'acide chlorhydrique et que l'on précipite par l'ammoniaque. Le précipité verdâtre que l'on obtient de cette façon devient couleur rouge brun

en se séchant. On le dissout dans l'alcool ordinaire ou dans l'alcool méthylique, de préférence dans ce dernier et, par refroidissement de la solution bouillante, on obtient de petites aiguilles incolores si l'on a eu soin au préalable d'ajouter de la poudre de zinc à la solution alcoôlique. Point de fusion 135° .

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,0947 gr. de substance donnent
0,2911 gr. CO_2 et
0,0675 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$:

Trouvé :

83,63 % C

83,83 % C

7,87 % H

7,92 % H.

Dosage de l'azote.

0,1392 gr. de substance donnent
10,6 cm^3 d'azote à 15° et
710 mm. de pression

Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2$:

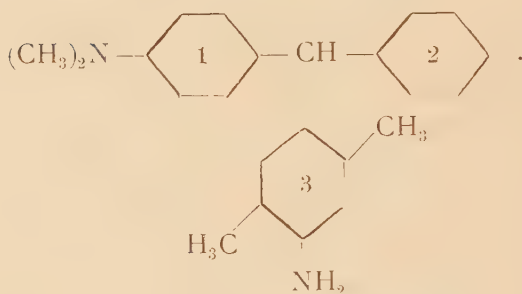
Trouvé :

8,48 % N

8,32 % N.

**Condensation de l'hydrol avec la xylidine (1.4.5)
à l'aide d'acide chlorhydrique :**

**4¹-Diméthylamido-4³-amido-2³, 5³-Diméthyl-
triphenylméthane,**



On dissout 5 gr. d'hydrol dans 7 gr. d'acide chlorhydrique concentré additionné de 20 gr. d'eau. A cette solution on ajoute 5 gr. de 1.4.5-xylidine et le mélange obtenu est chauffé environ 20 heures au bain-marie. La masse brunâtre obtenue est dissoute dans 300 cm³ d'eau, puis soumise à la distillation à la vapeur d'eau, après l'alcalinisation par la soude caustique. Le produit brun restant est traité comme il a été dit précédemment, c'est-à-dire dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et précipité par l'ammoniaque. On obtient, de cette façon, un précipité blanc

qu'on cristallise dans l'alcool méthylique. Point de fusion 154° . Ce corps se présente sous forme d'aiguilles blanches.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1023 gr. de substance donnent

0,3138 gr. CO_2 et

0,0738 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2$:

83,63 % C

7,87 % H

Trouvé :

83,66 % C

8,01 % H.

Dosage de l'azote.

0,1488 gr. de substance donnent

12 cm^3 d'azote à 18° et

709,8 mm. de pression

Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2$:

8,48 % N

Trouvé :

8,72 % N.

Condensation du p-Diméthylamidobenzophénone avec l' α -Phénylnaphtylamine :

On chauffe de 10 à 12 heures au bain-marie un mélange de 5 gr. de cétone, 5 gr. d' α -Phénylnaphtylamine et 5 gr. d'oxychlorure de phosphore. La coloration du mélange passe du vert au rouge. Le produit ainsi obtenu est chauffé quelque temps à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique dilué puis filtré et cristallisé dans l'alcool éthylique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des pyramides d'un vert foncé avec reflet métallique doré. Ce produit présente le point de fusion 246° ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, ainsi que dans la plupart des dissolvants organiques.

Ce colorant teint le coton, préalablement mordancé au tannin, ainsi que la soie, en vert foncé.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,2204 gr. de substance donnent
0,6511 gr. de CO_2
0,1160 gr. de H_2O

Calculé pour $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}$:

80,50 % C
5,84 % H.

Trouvé :

80,57 % C
5,85 % H.

Dosage de l'azote.

0,2034 gr. de substance donnent
13 cm³ d'azote à 17° et
700 mm. de pression.

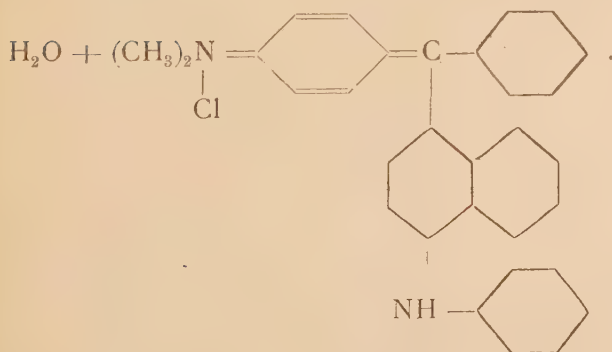
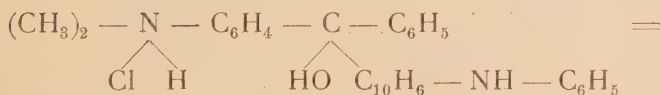
Calculé pour C₃₁H₂₇N₂Cl :

6,66 % N

Trouvé :

6,82 % N.

Il faut croire que la réaction s'est produite d'une façon analogue à la formation de l'hexaméthylpara-rosaniline (Krystallviolett) par exemple, en partant de la cétone de Michler et de la diméthylaniline, donc dans le sens de l'équation suivante :



Si nous admettons la liaison du résidu cétonique au noyau naphthalénique de la phénylnaphtylamine, cela correspond à l'observation, qu'en général ce noyau admet plus facilement les substitutions que le noyau benzénique.

Réduction du colorant.

Le colorant précédemment décrit est dissout dans l'acide acétique glacial. A cette solution on ajoute de la poudre de zinc en petites portions jusqu'à décoloration complète de la solution. Le liquide filtré est additionné d'un peu de chlorure d'ammonium puis dilué avec de l'eau et la base précipitée par l'ammoniaque. On obtient ainsi des flocons blancs. Nous n'avons pu obtenir ce produit cristallisé, mais par plusieurs dissolutions et précipitations, nous sommes arrivés à l'avoir complètement pur. Point de fusion 149° .

Par oxydation avec la chloranile en solution acide acétique glacial on obtient de nouveau le colorant.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

0,1328 gr. de substance donnent
0,4218 gr. de CO_2
0,0773 gr. de H_2O

Calculé pour $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2$:

86,91 % C
6,54 % H

Trouvé :

86,63 % C
6,47 % H.

Dosage de l'azote.

0,1036 gr. de substance donnent
6,4 cm³ d'azote à 16° et
715 mm. de pression et

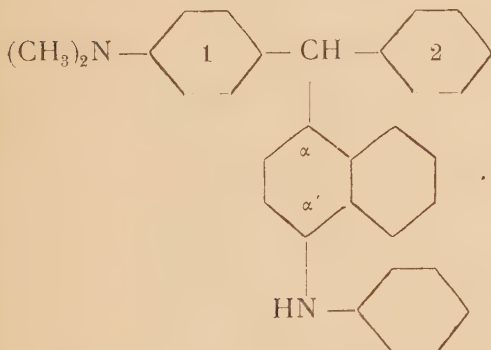
Calculé pour C₃₁H₂₈N₂ :

6,54 % N

Trouvé :

6,77 % N.

Cette leucobase a la formule de constitution suivante correspondante au colorant :



4¹ Diméthylamidodiphényl- α' -phénylamido- α -naphtyl-méthane.



CURRICULUM VITAE

Jean Rosanow, je suis né le 23 août 1867, à Saratow (Russie), de Wasilji Stenphanowicz Rosanow, et de son épouse Olga, née Zarewskaja.

Après avoir fréquenté le gymnase de ma ville natale, je m'en fus compléter mes études à l'école de médecine de Penza que je quittais, en 1891, avec le diplôme de cet Institut. En 1902, je fus immatriculé à la Faculté des sciences de l'Université de Genève où je restai un semestre, puis, en hiver 1902-03, à l'Université de Fribourg.

Pendant ce temps, j'ai suivi les cours de Messieurs les Professeurs Graebe, Duparc, Bistrzycki, Kowalski, Baumhauer, Girard, Kathariner, Ursprung, Dhéré, Gockel, Thierry et Estreicher.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici, à mes professeurs ci-dessus nommés, mes sincères remerciements et ma plus profonde reconnaissance.



